

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54149788 A**

(43) Date of publication of application: **24.11.79**

(51) Int. Cl

C08F 20/14
C08F 2/38

(21) Application number: **53058476**

(22) Date of filing: **17.05.78**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **HONDA MAKOTO**
OZAWA KOHEI
HOSOYA KAZUHIRO
KURITA JIRO

(54) **PREPARATION OF SOLVENT-RESISTANT
ACRYLIC RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare an acrylic resin having excellent solvent resistance, by adjusting the molecular weight distribution to a specific range with a chain transfer agent added during the polymerization reaction.

CONSTITUTION: In the bulk or solution polymerization of a solution of methyl methacrylate alone or its mixture with an acrylic ester comprising 3 50 wt.% of methyl

methacrylate, in the presence of a polymerization initiator, preferably 0.01W 5 wt.% of a chain transfer agent, e.g. alkyl mercaptans, thiophenols, and/or thioglycolic acids (esters), is added during the polymerization, preferably when the conversion attained 10W50%. The intrinsic viscosity $[\eta]$ of the polymer is adjusted to 0.028W0.117 l/g; the ratio of the weight-average to the number-average molecular weight (Mw/Mn) measured by GPC method, to 2.3W6.0.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-149788

⑫Int. Cl.²
C 08 F 20/14
C 08 F 2/38

識別記号 ⑬日本分類
26(3) B 162.1
26(3) A 102

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)11月24日
6779-4 J
6358-4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法

⑯発明者 細谷和弘

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

⑰特 願 昭53-58476

⑱出 願 昭53(1978)5月17日

同

栗田治郎

⑲発明者 本多允

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

⑳出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6

同

小沢公平

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

㉑代理人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 耐溶剤性アクリル樹脂の製造
方法

2. 特許請求の範囲

1. メタクリル酸メチル単独溶液、又はメタクリル酸メチル含量50重量%以上のメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルとの混合物の溶液を重合開始剤の存在下で、塊状重合又は溶液重合させるに当り、重合開始から重合終了に至る間に、連鎖移動剤を反応系に添加し、得られる重合体の極限粘度(η)を0.028~0.117 L/gの範囲に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n を2.3~6.0の範囲に調整することを特徴とする耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法。

2. 連鎖移動剤を反応系に、間欠的に1回以上又は連続的に添加する特許請求の範囲第1項記

載の方法。

3. 重合率が10~50%の範囲で連鎖移動剤の最初の添加を行うか又は連鎖移動剤の添加を開始する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4. 単量体に対し連鎖移動剤を0.01~5重量%添加する特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 連鎖移動剤がアルキルメルカプタン類、チオフェノール類、チオグリコール酸及びチオグリコール酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項又は第4項記載の方法。

6. 重合開始剤に、連鎖移動剤を重合開始剤と共に存在させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、重合反応中に連鎖移動剤を添加して分子量分布を特定の範囲に調整することにより、耐溶剤性の優れたアクリル樹脂を製造する方法に

関するものである。

アクリル樹脂は、透明性、光沢、表面硬度、耐候性、機械的強度、耐熱変形性などの性質が優れているので成形材料として各方面で広く利用されている。

しかし、従来のアクリル樹脂はエタノール、塗料用シンナーなどの有機溶剤と接触させた場合、例えばアクリル樹脂成形品にエタノールを希釈剤とした帯電防止剤を塗布したときや、シンナーのような有機溶剤を用いて印刷や塗装を行つたとき、また、アクリル樹脂板を曲げ加工して塩化メチレンなどで接着したときなどにしばしばクレージングやクラックが発生し、アクリル樹脂の長所の1つである優れた外観をそこなうという欠点があった。

アクリル樹脂の耐溶剤性、すなわち有機溶剤に接触したときにクレージングやクラックを生じにくいという性質は、共重合する単量体の種類や割合、平均分子量あるいは各種の目的で添加される滑剤、可塑剤など各種添加剤の種類や量によつて

な難点を改良すべく鋭意研究した結果、重合反応中に連鎖移動剤を添加し、アクリル樹脂の分子量と分子量分布を特定の範囲に調整することによつて耐溶剤性を著しく向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、メタクリル酸メチル、又はメタクリル酸メチル含量50重量%以上のメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルとの混合物の溶液を重合開始剤の存在下で塊状重合又は溶液重合させるに当り、重合開始から重合終了に至る間に連鎖移動剤を添加して、得られる重合体の極限粘度 $[\eta]$ を、 $0.028 \sim 0.117 \text{ L/g}$ の範囲に、GPC（ゲルパーミューエーションクロマトグラフィー）で測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比 M_w/M_n を2.3～2.6の範囲に調整することを特徴とする耐溶剤性の優れたアクリル樹脂の製造方法を提供するものである。

本発明のアクリル樹脂は、メタクリル酸メチルの単独重合体又はメタクリル酸メチル成分を50重量%以上好ましくは80重量%以上含む共重合

特開 昭54-149788 (2)

左右されるが、一般に分子量の高い方が良好である。しかし、分子量が高くなると溶融粘度が高くなり成形加工が困難となるため、無制限に分子量を上げることはできない。また、成形加工時の溶融粘度を低くするため、メタクリル酸メチルにアクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどを共重合させたり、また、滑剤や可塑剤、例えばステアシルアルコール、セチルアルコール、フタル酸ジブチル、フタル酸2-エチルヘキシルなどを添加することもあるが行われている。しかしこの方法では熱変形温度を低下させるので、おのずと共重合率や添加量に限度がある。このようにアクリル樹脂は成形加工面及び熱変形温度など実用上の面から、分子量、共重合率、添加剤の種類や量に制約を受けるため、成形加工性、実用性、および耐溶剤性を同時に満足させる成形材料はこれまで知られていなかった。

本発明者らは、アクリル樹脂の有するこのよう

体である。この共重合体もう一方の成分はアクリル酸エチルであり、このアクリル酸エチルの例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがある。このアクリル樹脂には必要に応じて可塑剤、滑剤、離型剤、安定剤など、慣用の添加剤を加えることができる。

本発明のアクリル樹脂の製造方法においては、得られる重合体の極限粘度 $[\eta]$ を $0.028 \sim 0.117 \text{ L/g}$ の範囲に調整することが必要である。この極限粘度が 0.028 L/g 以下では機械的強度の低下のため実用に耐えず、 0.117 L/g を越す場合は、溶融粘度が著しく高くなるため、事実上成形加工が不可能になる。なおここでいう極限粘度 $[\eta]$ は、クロロホルムを溶剤とし温度25℃で求めたものであり、粘度平均分子量 M とは次式の関係にある。

$$[\eta] = 4.85 \times 10^{-6} M^{0.8} \quad (\text{L/g})$$

この場合、極限粘度 $[\eta]$ が $0.028 \sim 0.117 \text{ L/g}$

は粘度平均分子量が5〜30万に相当する。

本発明において、アクリル樹脂の耐溶剤性を向上するためには、GPCで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が2.3〜6.0の範囲にあることが必要である。この比(Mw/Mn)が6.0を超える場合は機械的強度が低下するので実質的に使用できないものしか得られない。これは機械的強度の低い低分子量の成分を多く含むようになるためと考えられる。この比Mw/Mnは特に好ましくは2.5〜6.0の範囲である。

GPCの分子量分布の測定は一般には、例えば文献「ゲルクロマトグラフィー(基礎編)」(武田他著:講談社発行、97〜122ページ)記載のように行われる。

例えばアクリル樹脂の分子量分布は、次のように測定することができる。

カラムとしてHSQ-20、50(島津製作所製)2本を使用し、プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを用いて検量線を作り、アクリ

ル樹脂の0.5重量%テトラフラン溶液のGPCによつて得られた溶出曲線を等分割し、分割点における曲線の高さを測定し、次式により重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnを求める。キャリアー溶媒はテトラヒドロフランを用い、流量1〜1.5ml/min、30℃で測定を行う。

$$M_w = \frac{Q_w \sum_i \{ H_i M_i(p) \}}{Q_p \sum_i H_i} \quad (1)$$

$$M_n = \frac{Q_w \sum_i H_i}{Q_p \sum_i \left\{ \frac{H_i}{M_i(p)} \right\}} \quad (2)$$

(ただしH_iは分割点iにおける溶出曲線の高さ、M_i(p)は分割点iにおける標準ポリスチレンの分子量、Q_w、Q_pはアクリル樹脂とポリスチレンのQ因子であり、それぞれ3.9と4.1である。)

本発明方法において、極限粘度(η)が、0.028〜0.1174/φであり、重量平均分子量と数平均分子量の比Mw/Mnが2.3〜6.0の範囲にあるアクリル樹脂を製造するには、塊状重合又は溶液重

合において、重合開始後、実質的に重合が終了しない前に、反応系に、間欠的に1回以上連鎖移動剤を添加するかあるいはそれを連続的に添加することが必要である。この場合重合方式は回分式でも連続式でもよい。なお、このような反応中に連鎖移動剤を添加しない場合、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnが1.9〜2.2程度の重合体しか得られない。

本発明方法においては、通常回分式塊状重合法の場合は、重合率が99%以上に達するまで反応させる。また、連続式塊状重合法、回分式溶液重合法及び連続式溶液重合法の場合は、重合率を60〜99%の程度にとどめ、200〜300℃に加熱し、必要の場合はさらに減圧下で加熱を行い未反応単量体あるいは溶剤を除去する。

本発明方法は、重合開始剤の存在下で、連鎖移動剤の不存在下又は存在下で40〜170℃の温度で行われる。

本発明方法に用いる重合開始剤としてはジアシルパーオキシド(例えばベンゾイルパーオキシド)、

パーエステル(例えば、ターシャリーブチルパーベンゾエート)などの有機過酸化化合物やアゾ化合物(例えばアゾビスイソブチロニトリル)などのラジカル開始剤がある。

本発明の連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン、チオフェノール類、チオグリコール酸、チオグリコール酸アルキルエステル類などがある。本発明において分子量の調整は、反応中に添加する連鎖移動剤の量を増減して行う。本発明において、重合開始前の単量体溶液中に連鎖移動剤が存在していてもよく、その量は連鎖移動剤の種類によつて異なるが単量体量の1重量%以下であり、好ましくは0.01〜0.6重量%である。一方、重合反応中に添加する連鎖移動剤の量は、単量体量の0.01〜5重量%であり、好ましくは0.01〜3重量%である。この添加は間欠的に1回以上添加するか又は連続的に添加して行う。添加する連鎖移動剤は既に単量体溶液中に存在する連鎖移動剤と同一であつても異なつてもよく、また2種以上を用いてもよい。また、この連鎖移動剤は、重

合率が10～50%の間に添加するのが好ましい。

なお、反応途中の重合率は、次のようにして測定することができる。まず、サンプルをヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を加えたアセトンに溶解し、未反応単量体をガスクロマトグラフィーにより定量を行う。次に、そのアセトン溶液にメタノールを加えて重合体を沈殿させ、ろ別して減圧乾燥後重量を測定し、未反応単量体と重合物の量より算出する。

本発明方法によれば、耐溶剤性の優れたアクリル樹脂を容易に得ることができ、工業的にもきわめて有用な方法である。

次に、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

実施例1～4

メタクリル酸メチル（以下MMAと記す）8.6重量部、アクリル酸メチル（以下MAと記す）1.4重量部、ラウロイルパーオキシド0.05重量部及び下記表に示した量のロードデシルメルカプタンからなる単量体溶液をかきませ機及び加熱用ジャケット

ットを備えたバッチ式反応器に導入した後、ジャケットに熱媒を通してこの溶液を130℃まで急激に加熱してこの温度で120分保った。その後ジャケットに冷媒を通して室温まで冷却し、溶液の一部を分析したところ、下記の表に示した重合率を有するシラップであつた。このシラップにラウロイルパーオキシド0.20部、と表に示した量のロードデシルメルカプタンを添加しよくかきませた後、30cm×20cm×3cmのポリエチレン容器に充てんした後60℃で10時間加熱後100℃2時間加熱して重合を完結した。重合した重合体の極限粘度(η)及びGPCで測定した分子量分布(Mw/Mn)は表に示す。

ポリエチレン容器から生成した重合体を取り出し、粉砕機で粉砕後押出機でペレット化した。このペレットを射出成形機（住友重機(製)ネオマツト47/28）を用いて成形し透明な短冊型の射出成形品（3mm×20mm×130mmL）を得た。成形条件はシリンダー温度230℃、射出圧600MPa/cm²、金型温度は30℃、40℃、50℃と3点行つた。

得られた成形品を温度20℃、湿度65%で24時間状態調節を行つたのち、25℃のエタノール及びキシレンに1分間浸せきしてクラックの発生状況を観察した。

比較のため、シラップに、連鎖移動剤を添加しない以外は実施例1～4と全く同様にして重合を行い成形した後、溶剤浸せき試験を行つた結果を表に示した。

	単量体溶液中の n-ブチルメルカプタン (部)	n-ブチルメルカプタン 追加分		極限粘 度(η) (L/g)	分子 量 分 布 M_w/M_n	キシレン浸せき時のクラック発生			エタノール浸せき時のクラック発生		
		量 (部)	追加分の 重合率(%)			金 30℃	金 40℃	金 50℃	金 30℃	金 40℃	金 50℃
実施例1	0.24	0.20	27	0.058	2.3	ごく小さな クラック	ごく小さな クラック	なし	ごく小さな クラック	ごく小さな クラック	なし
実施例2	0.20	0.38	28	0.058	2.6	なし	なし	なし	なし	なし	なし
実施例3	0.16	0.62	30	0.059	3.6	なし	なし	なし	なし	なし	なし
実施例4	0.09	0.92	31	0.060	5.1	なし	なし	なし	なし	なし	なし
比較例	0.30	—	—	0.060	2.1	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数

実施例5

MMA 7.0 重量部、トルエン 3.0 重量部、ラウロイルパーオキシド 0.3 重量部、n-ブチルメルカプタン 0.20 重量部からなる溶液をかきまぜ機及び加熱用ジャケットを備えた 1.5 L の第 1 反応器に 0.65 L/Hr の速度でポンプを使用して送り込んだ。この反応器の温度はジャケットで 73℃ にコントロールした。第 1 反応器を同形で同容量の第 2 反応器に接続しておき、重合した重合体は第 2 反応器から連続的に取り出す。第 2 反応器は 80℃ にコントロールした。また第 2 反応器には 3.0 cc/Hr の速度で n-ブチルメルカプタンをポンプを用いて送り込んだ。分析の結果、第 1 反応器の重合率は 35%、第 2 反応器では 80% であつた。第 2 反応器から取り出した重合体は柔らかい固まりで、これをジャケット付きの真空乾燥機で処理しトルエン及び未反応の MMA を除去しブロック状の重合体を得た。この処理は 240℃ 真空度 1 mmHg 3.0 分で行つた。得られたブロック状重合体を粉砕機で粉砕後、ベント付押出機でペレット化した。

この重合体の極限粘度(η)は 0.053 L/g、分子量分布 M_w/M_n は 2.7 であつた。このペレットを実施例 1~4 と同様に射出成形し、キシレン及びエタノールの浸せき試験を行つたがクラックの発生はごくわずかであつた。

実施例6

MMA 6.7 重量部、MA 3 重量部、トルエン 3.0 重量部、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 重量部、チオグリコール酸 2 エチルヘキシル 0.1 重量部からなる溶液を実施例 5 と同形、同容量の第 1 反応器に 3 L/Hr の速度でポンプを使用して送り込んだ。この第 1 反応器には、同形、同容量の第 2 反応器を、さらにこの第 2 反応器には同形、同容量の第 3 反応器を接続しておき第 3 反応器から柔らかい固り状の重合体を取り出した。第 1、第 2 及び第 3 反応器はいずれも 90℃ に維持した。また第 2 及び第 3 反応器にはそれぞれ 2.1 cc/Hr の速度で、n-ブチルメルカプタンをポンプで送り込んだ。分析の結果、第 1、第 2 及び第 3 反応器の重合率はそれぞれ 35%、50%、60% であつた。

l/g 、分子量分布 M_w/M_n は2.7であつた。

つた。得られた重合体は実施例5と同様に、加熱真空処理、粉碎、ペレット化後、射出成形し、キシレン及びエタノールの浸せき試験を行つたがクラックの発生はごくわずかであつた。この重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.065 l/g 、分子量分布 M_w/M_n は3.1であつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿形 明

実施例7

MMA 70重量部、トルエン30重量部、ベンゾイルパーオキシド0.20重量部からなる溶液をかきまぜ機及び加熱用ジャケットを備えた1.5 l の反応器に導入して、かきまぜながら80°Cに加熱した。加熱を開始後2時間テオグリコール酸2-エチルヘキシルを、ポンプを使用して0.55 cc/Hrの速度で連続的に添加した。2時間後に室温まで冷却し柔らかい固り状の重合体を得た。重合率は55%であつた。得られた重合体は、実施例5と同様にして、加熱真空処理し、粉碎、ペレット化後、射出成形し、キシレン及びエタノールの浸せき試験を行つたがクラックの発生はごくわずかであつた。この重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.055

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和53年特許願第58476号(特開昭
54-149788号 昭和54年11月24日
発行公開特許公報54-14978号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	鑑別 記号	庁内整理番号
C08A 20/14 2/38		6779 4J 6505 4J

8.補正の内容

- (1) 明細書第5ページ下から6行目の「2.3～
2.6の範囲」を「2.3～6.0の範囲」に訂正しま
す。
- (2) 同第6ページ第1行目の「この共重合体もう
一方の成分」を「この共重合体のもう一方の成分」
に訂正します。

手続補正書

昭和55年6月5日

特許庁長官 川原能雄 殿
特許庁審判官 川原能雄 殿

1. 事件の表示 昭和53年 特許願 第58476号

2. 発明の名称 耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 (003) 旭化成工業株式会社
代表者 宮 崎 輝

4. 代 理 人
〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7182) 弁護士 阿 形 明
電 話 (571) 9920番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄